UEBER

EINIGE NEUE

DERIVATE DES MESITYLENS.

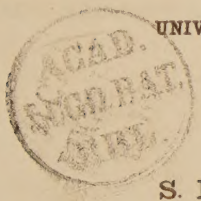
INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN



VON

S. HOOGEWERFF

AUS ROTTERDAM.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1868.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0113

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professors Fittig unternommen. Es freut mich, demselben an dieser Stelle für das meiner Ausbildung im Laboratorium geschenkte Interesse, sowie für die stets bereitwillige Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen innigen, aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zwei Jahre sind vergangen, seit Fittig die erste längere Abhandlung über das Mesitylen in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 141 S. 129 publicirte. Das Mesitylen hat seine ihm durch diese schönen Untersuchungen angewiesene Stelle unter den Körpern der aromatischen Reihe erhalten und steht jetzt durch die verschiedenen, seit der Zeit unter Fittigs Leitung ausgeführten Arbeiten als einer der best untersuchten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe da.

War schon durch das ganze Verhalten des Mesitylens, und vorzüglich durch das Entstehen der einbasischen Mesitylensäure und der dreibasischen Trimesinsäure das Aufstellen der Meinung: das Mesitylen wäre als ein Trimethyl-Benzol aufzufassen [1]), vollkommen gerechtfertigt, so erhielt diese Ansicht erst ihre völlige Begründung und die schönste Bestätigung durch das Verhalten der Mesitylen- [2]) und Trimesinsäure [3]) gegen Kalk bei höherer Temperatur (Entstehung des Isoxylols und des Benzols) und durch die Entdeckung der Mesidinsäure [4]). Allgemein wird auch jetzt das Mesitylen als eins der drei, nach der Kekuléschen Theorie möglichen Trimethyl-Benzole und wohl, seinem Verhalten nach, als symmetrisches Trimethyl-Benzol aufgefasst.

---

[1]) Fittig, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 141. S. 156.

[2]) Fittig, Zeitschrift für Chemie. 1867. S. 527.

[3]) Fittig und Furtenbach. ibid. 1868. S. 1.

[4]) Dieselben daselbst.

Werden Thatsachen aufgefunden, die mit der symmetrischen Lage der drei Methylatome im Widerspruch sind, so wird man allerdings eine andere Gruppirung dieser im Benzolkern oder eine verschiedenartige Bindung der Wasserstoffatome in diesem letzteren Körper annehmen, — immerhin aber, so lange wenigstens unsere jetzigen Ansichten über die chemische Structur der Körper irgend welche Geltung behalten, das Mesitylen betrachten müssen als entstanden aus dem Zusammentritt dreier Moleküle Aceton unter Austritt von drei Molekülen Wasser [1]).

Bei diesem Zusammentreten binden sich sechs Kohlenstoffatome des Acetons, resp. Allylens, in derselben Weise wie im Benzol; die drei übrigen treten, mit je drei Wasserstoffatomen verbunden, in obigen Kern ein, und zeigen ihre Wasserstoffatome ein ganz anderes Verhalten als die drei direct mit dem Benzolkerne zusammenhängenden. Der gebildete Körper, aus dem Aceton, einer zu der Fettsäure-Reihe gehörigen Substanz, entstanden, hat alle Eigenschaften einer aromatischen Verbindung, gehört dieser Abtheilung der organischen Chemie an.

Wegen dieser Eigenschaft, einer der Vermittler dieser beiden grossen Abtheilungen der organischen Chemie zu sein und als eins der für die Lehre der Isomerien so wichtigen Trimethyl-Benzole gebührt diesem Körper die Aufmerksamkeit, welche ihm von den Chemikern geschenkt wird.

---

[1]) Ob dieser Austritt von Wasser der Kekuléschen Ansicht gemäss (Zeitschrift f. Chem. 1867. S. 214) nach dem Zusammentreten der drei Moleküle Aceton auf einmal, oder, Fittigs Meinung nach, (Ann. f. Chem. u. Pharm. Bd. 141. S. 156) bei jedem Molekül Aceton vor der Vereinigung vor sich geht, hoffe ich in nächster Zeit berichten zu können, da ein mir von Prof. Fittig vorgeschlagener Versuch: die synthetische Darstellung des Mesitylens aus Allylen, auch darüber Aufschluss geben muss.

Die Ansichten über die Constitution des Mesitylens haben sich seit seinem Entdecker Kane bedeutend geändert. Er betrachtete es [1]), wie wir, aus Aceton durch Wasserentziehung entstanden, schrieb es aber C^6H^8, was nach unserer jetzigen Schreibweise mit C^3H^4, also mit Allylen übereinstimmt. Hauptsächlich sich stützend auf eine nachher näher zu beschreibende Chlorverbindung des Mesitylens, nahm er ein Radical C^6H^6, das Pteleyl, in demselben an, dachte sich also die rationelle Formel $C^6H^6\{H^2$ und meinte, das Mesitylen stände zu dem Aceton und dessen Verbindungen [2]) in demselben Verhältniss, wie das ölbildende Gas zu der Reihe des Aethylalkohols.

Eine Dampfdichte-Bestimmung von Cahours mit der bei 135°,5 (die Angabe von Kane) siedenden Substanz gemacht, führte dazu, die Formel zu verdoppeln, damit sie, analog den anderen bekannten Kohlenwasserstoffen, vier Volumen im Dampf entspräche, und bis Hofmanns Untersuchungen war $C^{12}H^{16}$ (= C^6H^8) die allgemein angenommene und durch eine von Cahours [3]) dargestellte Brom- und Nitroverbindung bestätigte Formel. Nur der hohe Siedepunkt stimmte mit dieser Formel nicht überein. Gmelin [4]) bemerkt dann auch, dass dieser für einen Körper mit dem gleichen Kohlenstoff- und noch höherem Wasserstoffgehalte, wie dem Benzol zukommt, nicht mit den bekannten Thatsachen übereinstimme; dass nach der Gerhardtschen Formel berechnet, dieser Siedepunkt vielmehr für einen Körper der Zusammensetzung $C^{18}H^{12}$ (= C^9H^{12}) passen

---

[1]) Ueber den Essiggeist und einige davon abgeleitete Verbindungen. Journ. für prakt. Chem. Bd. 15. S. 129.

[2]) Das von ihm dargestellte Mesitylaldehyd, welches ihn hauptsächlich zu dieser Annahme führte, ist wahrscheinlich nur eine unreine Nitroverbindung gewesen.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64 S. 397 und Bd. 69 S. 245.

[4]) Handbuch Bd. 4 S. 794.

würde. Er glaubt aber, das Kanesche Mesitylen sei mit höher siedenden Producten verunreinigt.

Die im Jahre 1849 von Hofmann [1]) unternommenen Untersuchungen führten wirklich zur Formel $C^{18}H^{12}$, indem die Zusammensetzung einiger von ihm dargestellten Nitro- und Mesitylenschwefelsäure-Verbindungen, sowie das von Maule [2]) untersuchte Nitro-Mesidin sich nur bei Annahme dieser Formel erklären liessen; welche Formel Cahours [3]) bei einer neuen, mit höher siedendem Product (163—164°) gemachten Dampfdichte-Bestimmung auch bestätigt fand. Das Mesitylen wurde aber immer noch als zu der Fettsäure-Reihe gehörend betrachtet. Gerhardt handelt es in seinem „Traité de Chimie organique“ unter den Acetylverbindungen ab; ebenso Kekulé in seinem Lehrbuche der organischen Chemie, der im Mesitylen das Radical C^9H^{11} vermuthet,

Wie oben schon angedeutet, ist die Formel C^9H^{12} durch die von Fittig [4]) in Gemeinschaft mit Storer [5]), Brückner [6]) und Furtenbach [7]) ausgeführten Untersuchungen bestätigt und, dem jetzigen Streben der Wissenschaft gemäss, seine Constitution ermittelt.

Dennoch war das Verhalten einiger Derivate des Mesitylens in verschiedener Richtung ununtersucht geblieben, zum Theil auch dieselben noch nicht dargestellt. Diese Arbeit wurde unternommen als ein Versuch, einen Theil dieser Lücke auszufüllen und in der Hoffnung einige, wenn auch kleine Beiträge zu liefern, zur Beantwortung derjeni-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71 S. 121.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71 S. 137.

[3]) ibid. Bd. 74 S. 107.

[4]) ibid. Bd. 141 S. 129 und Zeitschrift f. Chem. 1867. S. 517.

[5]) ibid. Bd. 147 S. 1.

[6]) ibid. Bd. 147 S. 40.

[7]) Zeitschrift für Chemie. 1868. S. 1.

gen Frage, auf deren Lösung ein grosser Theil des jetzigen Strebens in der Chemie gerichtet ist: Welchen Einfluss üben bestimmte, in eine chemische Verbindung eingetretene Grundstoffe oder Radicale auf das Verhalten dieser Verbindung gegen chemische und physikalische Agentien aus?

Das Mesitylen wurde von mir grösstentheils nach der bekannten Methode dargestellt. Die Ausbeute war zufriedenstellend. Der beim Fractioniren des rohen Oels zwischen 162—165° siedende Theil wurde zu nachstehenden Versuchen verwandt.

Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens.

Chlorgas wirkt auf kalt gehaltenes Mesitylen sehr energisen ein und es lassen sich daher mit der grössten Leichtigkeit die drei noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes substituiren. Ein Zusatz von Jod, den ich bei der ersten in Behandlung genommenen Quantität anwandte, ist vollständig überflüssig und erschwert nur die nachherige Reinigung der Producte. Mit Ausnahme der Trichlorverbindung lässt sich keins der drei Substitutionsproducte für sich allein darstellen. Die Affinität des Chlors zum Mesitylen ist so gross, dass ich immer, selbst wenn ich weniger Chlor einleitete, als zur vollständigen Umwandlung desselben in Monochlormesitylen erforderlich ist, doch neben dieser Verbindung ansehnliche Quantitäten von Di- und auch Trichlormesitylen erhielt. Beim Einleiten des Chlors entwickeln sich natürlich Ströme von Salzsäure-Gas.

Um die verschiedenen Substitutionsproducte von einander zu trennen, löste ich das mit Natronlauge gewaschene Gemenge in siedendem Alkohol. Beim Erkalten schied sich fast die ganze Menge des Trichlormesitylens ab, welches sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig reinigen liess. Aus der alkoholischen Mutterlauge fällte ich durch Wasserzusatz die gelöste Di- und Monochlorverbindung, welche sich leicht durch fractionirte Destillation von einander trennen liessen. Wenn es sich nur um die Darstellung des Monochlormesitylens handelt, so ist es

Ueber einige Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens.

vortheilhaft, weniger als die erforderliche Menge Chlor einzuleiten und dann das Product der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Hierbei beobachtete ich dieselbe merkwürdige Erscheinung, wie Storer [1]) bei der Darstellung des Monobrommesitylens, dass nämlich die geringen, zwischen dem unverändert gebliebenen Mesitylen und dem Monochlormesitylen übergehenden Quantitäten sich intensiv roth färben. Dieselbe Erscheinung, doch weniger scharf, zeigte sich beim anfänglichen Einleiten des Chlors in Mesitylen. Bei weiterem Einleiten entfärbte die Flüssigkeit sich wieder. Mir stand keine zur Untersuchung ausreichende Quantität zu Gebote. Rührt diese Erscheinung, wie Fittig [2]) meint, von einer Verunreinigung des Mesitylens her, so scheint diese verunreinigende Substanz, wenn auch in geringer Menge, regelmässig aufzutreten und ist ihre Eigenschaft mit Chlor, Brom und wahrscheinlich auch mit ähnlichen Substanzen den rothen Farbstoff zu liefern sehr bemerkenswerth.

Die drei Substitutionsproducte haben alle die Eigenschaft mit den Wasserdämpfen überzudestilliren. Auffälliger Weise verflüchtigt sich dabei die Dichlorverbindung am leichtesten, so leicht, dass beim Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure die Glocke durch die mit dem verdunstenden Wasser sich verflüchtigenden Substanz mit einer feinen Haut kleiner Krystalle überzogen wird. Die Monochlorverbindung destillirt auch leicht, die Trichlorverbindung am schwierigsten mit über.

1. Monochlormesitylen. $C^6H^2Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$

Das Monochlormesitylen ist eine völlig farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche

[1]) Dessen Dissertation.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 147 S. 6.

Flüssigkeit. Es siedet bei 204—206 und erstarrt, in eine Kältemischung gebracht bei —20°, nicht.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Angewandte Substanz = 0,333 Grm., erhaltene Menge Chlorsilber = 0,3037 Grm., entsprechend 0,0751 Grm. Chlor.

	Berechnet		Gefunden
C^9 =	108	69,91	—
H^{11} =	11	7,12	—
Cl =	35,5	22,97	22,55
	154,5	100	

Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, findet eine heftige Einwirkung statt. In Wasser gegossen, scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches in Alkohol löslich ist und sich durch fractionirte Krystallisation in eine Mononitro- und Dinitro-Chlorverbindung zerlegen lässt.

Das *Mononitrochlormesitylen* $C^6H(NO^2)Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ bildet sich hierbei in nur geringer Menge und entsteht auch als Nebenproduct bei der Oxydation des Monochlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Es löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in hellgelben, zu Warzen vereinigten Spiessen. Der Schmelzpunkt liegt bei 56—57°.

Das *Dinitrochlormesitylen* $C^6(NO^2)^2Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ bildet bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Monochlormesitylen das Hauptproduct. Es ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht löslich. Es krystallisirt daraus in vollständig farblosen, sich auch am Licht nicht gelb färbenden Nadeln, die ohne Zersetzung sublimiren und bei 178—179° (sublm.) schmelzen.

Ich führte eine volumetrische Stickstoff-Bestimmung von der Substanz aus. Sie ergab als Resultat:

0,3208 Grm. Substanz gaben 34,25 CC. Stickstoff bei 17° und 751,8^{mm} Barometerstand, entsprechend 0,03925 Grm. Stickstoff.

		Berechnet	Gefunden
C^9	= 108	44,17	—
H^9	= 9	3,68	—
N^2	= 28	11,45	12,20
O^4	= 64	26,17	—
Cl	= 35,5	14,52	—
	244,5	100	

II. Dichlormesitylen. $C^6 H Cl^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, glänzenden, farblosen Prismen. Sie schmilzt bei 59° und siedet ohne Zersetzung bei 243—244°. Ueberdestillirt bildet sie eine feste schneeweisse Masse. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in heissem Alkohol.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz 0,3145 Grm. Erhalten 0,4781 Grm. AgCl = 0,1182 Grm. Cl.

		Berechnet	Gefunden
C^9	= 108	57,15	—
H^{10}	= 10	5,29	—
Cl^2	= 71	37,56	37,57
	189	100	

III. Trichlormesitylen. $C^6 Cl^3 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$

Leitet man Chlor im Ueberschuss in kalt gehaltenes Mesitylen, so gelingt es leicht, nur Trichlormesitylen ohne Beimischung von Mono- oder Dichlormesitylen zu bekom-

men. Diese Verbindung wurde schon von Kane dargestellt, der sie in der oben citirten Abhandlung beschreibt. Er gab ihr die Formel $C^6H^6 \mid Cl^2$, den Namen Pteleylchlorid, und sie war Hauptstütze bei Annahme des Radicals Pteleyl. Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen, zolllangen Nadeln, lässt sich ohne Zersetzung in prachtvollen Spiessen sublimiren und schmilzt bei 204—205° (sublm.). Sie ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem etwas leichter, in Aether leicht löslich. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man die Verbindung leicht (wie Kane angiebt) in Prismen.

Das Resultat einer Chlorbestimmung war:

Angewandte Menge Substanz = 0,1265 Grm.. Erhaltene Menge Chlorsilber = 0,2433 Grm., entsprechend Chlor = 0,0602 Grm.

	Berechnet		Gefunden	
				Kane [1])
C^9 =	108	48,32	—	50,40
H^9 =	9	4,03	—	4,17
Cl^3 =	106,5	47,65	47,59	45,92
	223,5	100		

Beim Einleiten von Chlor in kalt gehaltenes Mesitylen habe ich keine Producte in irgend welcher zur Untersuchung ausreichender Menge erhalten, in denen das Chlor auc hein oder mehrere Wasserstoffatome der Methylketten ersetzt hat.

Wenn auch die Darstellung dieser Producte bei der sehr grossen Neigung des Mesitylens, in Trichlormesitylen überzugehen, Schwierigkeit bieten möchte, so dürfte dieselbe doch nicht ohne Interesse sein, indem es, ganz abgesehen von den zahlreichen Isomeriefällen, welche auftreten können, je nachdem die Chloratome in einer oder verschiedenen Methylketten Wasserstoff substituiren, wahrscheinlich

[1]) Diese Zahlen sind das Mittel aus zwei Verbrennungen, wobei er das Chlor nur indirect bestimmte.

möglich sein wird, durch Ersetzung dieser Chloratome durch Hydroxyl mehrere zwei-, drei- und mehratomige Alkohole darzustellen und durch eine eingehende Untersuchung nähere Kenntniss über diese so interessanten und bis jetzt so wenig gekannten Körper der organischen Chemie zu bekommen [1]).

Wie sich mit Bestimmtheit voraussehen liess, zeigen, mit einer Ausnahme, die gleich hervorgehoben werden wird, die Chlorderivate des Mesitylens in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Bromsubstitutionsproducten. Die von Fittig und Storer [2]) dargestellten Bromverbindungen sind im Allgemeinen weniger leicht löslich in Alkohol und zeigen einen höheren Siede- und Schmelzpunkt. Das Monobrommesitylen erstarrt bei —11°, während das Monochlormesitylen bei —20° noch flüssig ist.

Zur besseren Uebersicht diene folgende Zusammenstellung:

	Mono-	Di-	Tri-	Mononitro-	Dinitro-
Brom-mesitylen	siedet 225° erstarrt —11°	schmilzt 60° siedet 285°	schmilzt 224°	schmilzt 54°	schmilzt 189-190°
Chlor-mesitylen	siedet 204—206° erstarrt —20° nicht	schmilzt 59° siedet 243—244°	schmilzt 204—205°	schmilzt 56—57°	schmilzt 176-177°

Die Siedepunktsdifferenz von 19—21° (im Mittel 20°) zwischen Monochlor- und Monobrommesitylen scheint mir nicht ohne Analogie mit der anderer Brom- und Chlorverbindungen zu sein, auf welche ich in Folgendem kurz aufmerksam machen will.

---

[1]) Findet die Chlorsubstitution nur in den drei Methylketten statt, so sind, unter Voraussetzung der symmetrischen Lage der drei Methylketten im Benzolkern, und bei der durch die bis jetzt bekannten Thatsachen gerechtfertigten Annahme: Ein Kohlenstoffatom vermag sich nur mit einer seiner Verwandtschaften an Hydroxyl zu binden, wie man leicht ersieht, theoretisch nur drei Alkohole: ein einatomiger, ein zwei- und ein dreiatomiger möglich.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 147 S. 1.

Ueber die Siedepunktsdifferenzen analoger Brom- und Chlorverbindungen.

Vergleicht man die Siedepunkte verschiedener verhältnissmässig gut untersuchter Substitutionsproducte, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass diejenigen Monochlor- und Monobromverbindungen, welche man als gleichartig constituirt annehmen darf, eine Gesetzmässigkeit hinsichtlich des Siedepunktes durchblicken lassen, die, wenn auch zwischen grösseren Grenzen schwankend, wie die Siedepunktserhöhung um 19° für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH^2, in der Fettsäure-Reihe oder von 20,5° für eine solche bei den einfach substituirten Benzolen [1]), doch eine nähere Untersuchung verdienen möchte.

Einige dieser Verbindungen sind hier tabellarisch zusammengesetzt. Die Siedepunktsangaben sind meistens Fittigs organischer Chemie entnommen.

Name.	Siedepunkte.		Differenz.
	Monochlor.	Monobrom.	
Benzol	135°	154°	19°
Toluol	157—158°	179°	21—22°
Xylol	183°	204—205°	21—22°
Mesitylen	204—206°	225°	19—21°
Aceton	119°	140°	21°
Essigsäure	185—187°	208°	21—23°
Benzyl	176°	198—199°	22—23°
		Im Mittel	= 20°,6

Nicht zu verwenden zu diesem Zwecke, weil nicht exact genug, sind die Siedepunktsbestimmungen von Chlor-Isopropyl: 36—38° und Brom-Isopropyl: 60—63°, denn die Differenz liegt von 22—27°; ebenso die Angaben über Butylchlorür: 64—68° und Butylbromür: 89°. Die Differenz liegt zwischen 21—25°.

[1]) Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867. V. Suppl.-Bd.

Andere Resultate ergeben die Siedepunkte von zwei verhältnissmässig einfachen Verbindungen, die als ähnlich constituirt betrachtet werden:

Aethylchlorür: 12°
Aethylbromür: 40°,7 } Diff. 28°,7

und

Acetylchlorür: 55°
Acetylbromür: 81° } Diff. 26°.

Die in der Tabelle zusammengesetzten Verbindungen zeigen, dass ihre einfachen Chlorsubstitutionsproducte im Mittel um 20°,6 niedriger sieden, wie ihre analogen Bromderivate.

Gewagter würde es schon sein, auch bei den Siedepunkten analoger Dichlor- und Dibromverbindungen, welche, wie die Tabelle angiebt, im Mittel eine Siedepunktsdifferenz von 44°,5 zeigen, eine ähnliche Annahme zu machen.

Name.	Siedepunkte		Differenz.
	Dichlor.	Dibrom.	
Benzol	172°	219°	47°
Toluol	197—199°	245°	46—48°
Mesitylen	243—244°	285°	41—42°
Aethylen	85°	129°	44°
Propylen	93—98°	142°	44—49°
Hydrin	178°	219°	41°
		Im Mittel	= 44°,5

Das zweifach substituirte Xylol zeigt ein anderes Verhältniss:

Dichlorxylol siedet bei 222°
Dibromxylol „ „ 255—256° } Diff. 33—34°

Die Zahlen 19° und 23°, die kleinste und grösste Differenz bei den Siedepunkten der Monochlor- und Monobromverbindungen, liegen allerdings weit auseinander. Be-

denkt man aber, dass die Zahl 23 nur von zwei Verbindungen herrührt, deren Siedepunkte zwischen zwei Grad angegeben, also nicht genau bekannt sind; ferner, dass die Siedepunkte der hier zusammengestellten Körper im Allgemeinen nicht so oft und gewissenhaft, und nie gerade zu dem Zwecke geprüft worden sind, darin Gesetzmässiges nachzuweisen, wie bei den mit dem Aethyl-Alkohol oder der Essigsäure homologen Körpern, oder bei den Kohlenwasserstoffen der Reihe $C^n H^{2n-6}$ der Fall ist; weiter, dass für verschiedene Substitutionsproducte, wie zum Beispiel für das im Kern substituirte Monochlor-, resp. Monobromxylol, Isomerien möglich sind, die verschiedene, wenn auch annähernd gleiche Siedepunkte zeigen können; eine Differenzgesetzmässigkeit aber nur bei der Structur nach analogen Körpern möglich ist; so dürfte die Hoffnung nicht zu kühn sein, diese Grenzen (von 19—23°) bei eingehender Untersuchung sich mehr und mehr nähern, und die beiden als Ausnahme citirten Verbindungen [1]) in dieselben einrücken zu sehen.

---

[1]) Die Siedepunktsdifferenz des Chlor- und Bromäthyls wäre ein wichtiger Vorwurf gegen die oben ausgesprochene Vermuthung, weil diese Verbindungen als vollständig analog constituirt betrachtet werden, und es der jetzt angenommenen Theorie nach auch sein müssen. (Butlerow, Lehrb. der org. Chemie S. 193). Die beiden Körper zeigen aber, wie bekannt, auch in ihrem Verhalten gegen Chlor und Brom eine bis jetzt unaufgeklärte Verschiedenheit, indem das Chloräthyl durch Substitution von zwei Atomen Chlor ein zweifach gechlortes Chloräthylen giebt, was mit dem einfach gechlorten Dichloräthylen nicht identisch, sondern nur isomer ist; dagegen aus Bromäthyl durch Substitution von zwei Brom ein Körper erhalten wird, der mit dem durch einfache Substitution aus Dibromäthylen (das man doch mit dem Dichloräthylen als in Structur übereinstimmend betrachten darf) entstandenen identisch ist.

Ferner muss es auffallen, dass Lothar Meyer bei seinen Versuchen zur Darstellung des Aethylidens (Ann. d. Chem. u. Pharm.

In Betreff der Dichlor- und Dibromverbindungen thut bei der Annahme, man wäre hier einer Regelmässigkeit auf der Spur, noch weit grössere Vorsicht Noth, weil hier der Unterschied zwischen der niedrigsten 41° und höchsten Differenz 49° so bedeutend grösser ist, wie bei den einfach substituirten. Wenn ich deshalb auch diese Verbindungen hier nur zaudernd zusammenstelle, so muss dagegen nicht ausser Acht gelassen werden, dass alles bei den Monochlor- und Monobromproducten hervorgehobene, besonders die Möglichkeit, dass keine gleich constituirte, sondern nur isomere Körper vorliegen, bei den Dibrom- und Dichlorverbindungen noch viel grössere Gültigkeit hat.

Mannigfaltigere und genauere Angaben über die Siedepunkte der Mono- und Di-, Chlor- und Bromsubstitutionsproducte werden zeigen müssen, ob man es hier mit einem zufälligen Zusammentreffen von Zahlen zu thun hat oder mit einer Gesetzmässigkeit, die ja ihrer Natur nach eher wahrscheinlich als unerwartet sein dürfte.

Oxydationsversuche mit den Chlorderivaten des Mesitylens.

Das Verhalten der drei Chlorverbindungen bei der Oxydation wurde einer Prüfung unterzogen.

Das **Monochlormesitylen** wurde während 40 Stunden mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (20 Grm. Kaliumbichromat, 20 Grm. conc.

Bd. 139 S. 288) die Angaben von Dumas und Stas (Ann. Chim. et Phys. 1840. T. 73 p. 154), in Betreff der Zersetzung des Chloräthyls beim Leiten über erhitzten Aetzkalk, wo die beiden französischen Chemiker Aethylen erhielten, absolut nicht bestätigt fand, indem er nur Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n+2}$ erhielt. Es zeigt dieses, dass das Verhalten des Chloraethyls noch nicht genügend festgestellt ist.

Schwefelsäure mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt) am umgekehrten Liebigschen Kühler gekocht. Anfänglich bildete sich eine äusserst geringe Spur einer festen Säure, die aber bald verschwand. Als einzig nachweisbares Product erhielt ich Essigsäure, die an ihrer Reaction mit Eisenchlorid und an der Bildung von Essigäther erkannt wurde. Ein Theil der Chlorverbindung war unzersetzt geblieben.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, oxydirt das Monochlormesitylen ziemlich leicht. Nach 30stündigem Kochen war beinahe alles Monochlormesitylen verschwunden, statt dessen schied sich eine feste Säure ab. Als Nebenproduct hatte sich etwas Mononitrochlormesitylen gebildet. Die Säure wurde davon durch Lösen in Ammoniak und durch Umkrystallisiren des Bariumsalzes gereinigt.

Die *Monochlormesitylensäure* $C^6H^2Cl\left\{\begin{matrix}COOH\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ ist in Wasser, selbst in siedendem, schwer, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in monoklinen Prismen. Sie lässt sich, obwohl sehr schwierig, mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Ueber 220° erhitzt, bräunt sie sich, ohne zu schmelzen, und lässt sich nicht ohne Zersetzung sublimiren. Ihr Bariumsalz wurde durch Kochen mit im Wasser suspendirtem $BaCO^3$, ihr Calciumsalz mit gepulvertem Doppelspath dargestellt und analysirt.

Monochlormesitylensaures Barium $2(C^9H^8ClO^2)Ba + 4H^2O$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem in zarten, farblosen Nadeln, die zu grösseren halbkugeligen Gruppen vereinigt sind und 4 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0,349 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 140° getrocknet 0,044 Grm. H^2O und gaben 0,1401 Grm. $BaSO^4$ 0,08289 Grm. Ba.

		Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^8ClO^2)$	=	367	63,72	—
Ba	=	137	23,78	23,75
$4H^2O$	=	72	12,50	12,60
		576	100	

Monochlormesitylensaures Calcium $2(C^9H^8ClO^2)Ca + 5H^2O$ ist in kaltem, sowie in heissem Wasser leichter löslich, wie das entsprechende Bariumsalz. Es krystallisirt aus heissem Wasser in hübschen, büschel- oder fächerartig vereinigten, plattgedrückten Nadeln.

0,2447 Grm. Substanz gaben, bei 140° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0455 Grm. H^2O, und 0,0289 Grm. CaO = 0,02066 Grm. Ca.

0,2921 Grm. Substanz verloren, bei 130° getrocknet, 0,0521 Grm. H^2O.

		Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^8ClO^2)$	=	367	73,84	—
Ca	=	40	8,05	8,43
$5H^2O$	=	90	18,11	18,59 und 17,84
		497	100	

Dichlormesitylen wurde mit doppelt chromsaurem Kalium und Schwefelsäure am umgekehrten Liebigschen Kühler gekocht. Die Substanz wurde dem Oxydationsmittel unter den günstigsten Bedingungen dargeboten, indem ich sie in Benzol löste. Ich that dieses hauptsächlich, damit das sich im Kühlrohr condensirende Benzol, die mit den Wasserdämpfen hinauf sublimirte Verbindung wieder herunter spülen sollte, was mir auch vortrefflich gelang. Nach 40-stündigem Kochen war das Dichlormesitylen kaum angegriffen. Im Destillat liess sich eine *sehr* geringe Spur Essigsäure nachweisen.

Trichlormesitylen wird von mässig concentrirter Salpetersäure, selbst beim Kochen, nicht angegriffen. Die

Operation wurde 38 Stunden fortgesetzt, ohne dass bemerkliche Dämpfe von Untersalpetersäure aufgetreten wären. Mit einer alkalisch gemachten Lösung von übermangansaurem Kalium wurde das Trichlormesitylen 38 Stunden gekocht, ohne merklich angegriffen zu werden. Es war keine feste organische Säure nachweisbar, auch kaum Essigsäure entstanden. Ebenso war ein 48stündiges Kochen mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ohne Einfluss auf diese schwer angreifbare Verbindung; hierbei liess sich im Destillat wieder eine Spur Essigsäure nachweisen.

Die Erfahrung, bei ähnlichen Verbindungen gemacht, dass die Substitution einer der Wasserstoffatome im Kern durch Chlor oder Brom die entstandene Verbindung widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel werden lässt, wie die Muttersubstanz war; diese Substitution der Umwandlung des Methyls in Carboxyl also hindernd im Wege tritt, fand sich auch hier bestätigt. Beim Mesitylen werden zwei Methylketten durch Salpetersäure leicht oxydirt, es entsteht Mesidinsäure [1]; beim Monochlormesitylen findet nur die Oxydation einer der Methylketten statt, ebenso wie bei der analogen Bromverbindung. Dasselbe Verhalten bemerkte Holleman [2] beim Oxydiren des Mono- und Dichlorxylols; Ahrens [3] bei der Darstellung der Parabrom- und Paradibromtoluylsäure. Sie erhielten beide durch Oxydiren mit Chromsäure zwei einbasische Säuren, obwohl das Xylol auf diese Weise behandelt, leicht Terephtalsäure liefert.

Dass Tri- und Dichlormesitylen den meisten Oxydationsmitteln widerstehen würden, liess sich nach dem Ver-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm Bd. 147 S. 296.

[2]) ibid. Bd. 144 S. 268.

[3]) ibid. Bd. 147 S. 31.

halten ihrer homologen Verbindungen einigermassen erwarten.

Beim Toluol $C^6H^5 \backslash CH^3$ lassen sich die Mono-, Di- und Trichlorsubstitutionsproducte alle drei noch mit Chromsäure oxydiren: die letztere Verbindung allerdings mit einer concentrirteren Lösung des Oxydationsgemisches, wie gewöhnlich angewandt wird. Sie liefern Monochlor- [1]), resp. Dichlor- [2]) und Trichlordracylsäure [3]).

Die Derivate des Xylols $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$ verhalten sich schon anders. Wie oben bereits angedeutet, fand Holleman, dass sich das Monochlor- und Dichlorxylol oxydiren lassen, wenn gleich schwieriger, wie die homologen Toluol-Verbindungen. (Das Dibromxylol brauchte nach Ahrens 8 Tage zur Oxydation.) Beim Trichlorxylol waren Salpetersäure und Chromsäure ohne Einwirkung.

Beim Mesitylen $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$ nun lässt sich nur die Monochlorverbindung oxydiren; die Di- und Trichlorverbindungen dagegen werden von den stärksten Oxydationsmitteln kaum angegriffen.

Man könnte also für die Benzolderivate dieser Art die Behauptung aufstellen:

Bei Gegenwart stark negativer Atome (Chlor, Brom etc.) im Kern erschwert die Zunahme der Methylketten die Ueberführung des positiven Methyls in das negative Carboxyl.

Dieses Verhalten steht in vollständigem Einklang mit der von Fittig hervorgehobenen Thatsache [4]), dass bei Zu-

1) Beilstein und Geitner, Jahresbericht 1866. S. 589.

2) Dieselben: daselbst.

3) Jannasch, Zeitschrift für Chemie. 1867. S. 404.

4) Fittig, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 147 S. 42.

nahme der Anzahl der (positiven) Methylketten der Eintritt des (negativen) Broms in den Kern ungemein erleichtert wird.

Die Thatsache, dass Monobrommesitylen sich durch Kochen mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure leicht zu Brommesitylensäure oxydiren lässt [1], die analoge Chlorverbindung aber diesem Oxydationsmittel energisch widersteht und sich nach Tage langem Kochen nur zum geringeren Theil zersetzt, lässt sich dahin erklären, dass das Chlor, welches noch stärkere negative Eigenschaften hat, wie das Brom, in Uebereinstimmung mit dem oben Angedeuteten, die Ueberführung des Methyls in Carboxyl noch energischer hindert. Warum jedoch Salpetersäure, welche als weniger kräftig oxydirend angesehen wird, wie Chromsäure, hier zum Ziele führt und nicht letztere, wage ich nicht zu entscheiden. Hervorzuheben ist auch, dass, trotz der geringen Differenz in der Zusammensetzung, die Brom- und Chlormesitylensäure ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Die erstere schmilzt und sublimirt ohne Zersetzung, ihre Salze scheinen wasserfrei zu sein; alle Eigenschaften, die denen der Chlormesitylensäure geradezu entgegen sind.

[1]) Fittig u. Storer, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 147 S. 8.

Ueber einige Hydroxylderivate des Mesitylens.

Die schöne und einfache, von Würtz, Kekulé und Dusart entdeckte Methode zur Darstellung der Phenole war bis jetzt nur für das Benzol [1]), Toluol [1]) und Xylol [2]) in Anwendung gebracht worden. Es schien mir nicht ohne Interesse, auf diesem Wege die Darstellung eines Phenols des Mesitylens, des Mesitols $C^6H^2HO\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ zu versuchen und zu entscheiden, ob bei höher methylirten Benzolen diese Reaction auch gleich glatt verlief.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir das mesitylenschwefelsaure Kalium in grösseren Quantitäten dar und bekam durch Erhitzen desselben mit Kalihydrat, Ansäuern mit Schwefelsäure und Abdestilliren mit den Wasserdämpfen ein festes Product von starkem phenolartigem Geruch.

Die Operation verlangt aber, wenn sie gelingen soll, einige Vorsicht. Bei einem vorläufigen Versuch, wobei das Kaliumsalz mit Kalihydrat in einer Silberschale erhitzt wurde, bildete sich keine Spur des Phenols, wahrscheinlich durch zu starke Temperaturerhöhung. Die beste, aber immerhin noch geringe Ausbeute erhält man, wenn das Ka-

---

[1]) Würtz, Compt. rendus T. 64 p. 749.

[2]) Wroblewsky, Ueber das Xenol. Zeitschr. f. Chem. 1868. S. 232. Würtz's Abhandlung über denselben Gegenstand erschien, während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war.

liumsalz mit seinem dreifachen Gewichte Kalihydrat in kleineren Kochflaschen längere Zeit auf 285—295° erhitzt wird. Am bequemsten geschieht dieses im Luftbade. Die Hoffnung, eine bessere Ausbeute zu bekommen, wenn man das mesitylenschwefelsaure Kalium erst mit weniger Kalihydrat, wie die oben angegebene Menge, auflöst, zur Trockne verdampft und dann erhitzt, fand sich nicht bestätigt. Zur Vorsicht wurde, um dem Verflüchtigen von entstandenem Phenol vorzubeugen, die kleine Kochflasche mit einem aufstehenden Kühlrohr versehen. Diese Temperatur von 285° —295° muss möglichst genau inne gehalten werden; denn bei höherer Temperatur zerstört das überschüssige Kalihydrat das entstandene Phenol, bei niedriger bildet sich ein anderer, gleich näher zu betrachtender Körper. Die beste Dauer der Einwirkung ist ungefähr drei Stunden. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen, wobei sich natürlich viel Schwefligesäure entwickelt. Es destillirt ein mit den Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtiges, in der Kühlröhre sofort erstarrendes Product über; man braucht kaum den zehnten Theil der Flüssigkeit abzudestilliren, um dasselbe vollständig im Destillate zu haben. Setzt man die Destillation weiter fort, so geht mit den Wasserdämpfen eine feste, sehr schwer in Wasser lösliche organische Säure über. Nachdem sich gezeigt hatte, dass diese Säure keine, möglicherweise durch den so eben beschriebenen Process entstandene Schwefelverbindung war, vermuthete ich in ihr die Oxysäure des Mesitylens; im leichter flüchtigen, phenolartig riechenden Körper das Phenol desselben Kohlenwasserstoff, das Mesitol, unter Händen zu haben.

War diese Vermuthung richtig, so musste diese Säure sich durch die oxydirende Wirkung des schmelzenden Kalihydrats aus dem Mesitol gebildet haben, da eine Rückbil-

dung des Mesitols aus der ihm in Kohlenstoffgehalt gleich kommende Oxysäure ja unmöglich ist. Der Versuch aber zeigte, dass in der Schmelze, die bis 285—295° die angegebene Zeit erhitzt war, sich nur Phenol und keine Säure befand; dass dagegen die Säure sich bei einer Temperatur von ungefähr 245° als Hauptproduct bildete und bei dieser Temperatur das Phenol nur spurweise auftrat.

Deshalb blieb beinahe keine andere Annahme möglich, als dass die entstandene Säure die wirkliche Oxymesitylensäure war, das Phenol dagegen sich durch Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Verbindung gebildet hatte und also kein Mesitol, sondern ein Xenol war.

Die nähere Untersuchung zeigte die Richtigkeit dieser Annahme. Zur besseren Uebersicht wird hier erst die Säure beschrieben.

Oxymesitylensäure. $C^6 H^2 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CO\,OH \end{matrix} \right.$

Wie schon angegeben, sind eine Temperatur zwischen 240—250° und eine dreistündige Dauer des Erhitzens die günstigsten Bedingungen für die Entstehung der Säure. Man kann dann nach dem Ansäuern entweder das Abdestilliren mit den Wasserdämpfen längere Zeit fortsetzen und die Säure vom Phenol trennen, indem man das Destillat mit Ammoniak oder kohlensaurem Natrium schwach alkalisch macht und von Neuem der Destillation unterwirft, wobei die Säure zurück bleibt; oder, um sich das zeitraubende Abdestilliren zu ersparen, dieses nur einige Minuten fortsetzen und nachdem so das Phenol mit übergegangen ist, aus der zurückbleibenden Flüssigkeit die Säure mittelst Aether ausziehen, wobei man sie aber nach dem Abdestilliren des Aethers einige Male in kohlensaurem Natrium aufnehmen und wieder mit Salzsäure fällen muss, um sie

von bräunlichen, theerähnlichen Beimischungen zu trennen. Hierauf stellt man das Barium oder Calciumsalz dar, und die daraus gefällte und dann sublimirte oder aus schwachem Alkohol umkrystallisirte Säure ist rein.

Die *Oxymesitylensäure* ist eine einbasische Säure; sie ist in kaltem Wasser nur spurenweis, in heissem wenig löslich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Sie löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, und krystallisirt aus einer Mischung dieses letzteren Lösungsmittels mit $^1/_3$ Volum Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln. Sie sublimirt ohne Zersetzung in prachtvollen, blendend weissen, breiten, beinahe zolllangen Nadeln, die bei 176° schmelzen.

Das Verhalten der Säure gegen Eisenchlorid charakterisirt sie scharf als Oxysäure. Versetzt man eine Lösung ihrer Salze oder eine solche einer Spur freien Säure in Wasser mit einem Tropfen Eisenchlorid, so entsteht eine tief blaue Färbung mit einem geringen Stich in's Violette. Die Reaction ist von ausserordentlicher Schärfe. Andere freie Säuren und auch freie Alkalien verhindern sie. In der Hitze verändert sich die blaue Farbe in eine schmutzig gelbe. Am Lichte hält sie sich aber ausgezeichnet.

Die Analyse der freien Säure führte zu folgenden Resultaten.

I. 0,1898 Grm. Substanz gaben 0,4493 Grm. CO^2 und 0,1058 Grm. H^2O, entsprechend 0,12253 Grm. C und 0,0117 Grm. H.

II. 0,15356 Grm. Substanz gaben 0,3666 Grm. CO^2 und 0,0844 Grm. H^2O, entsprechend 0,09998 Grm. C und 0,00938 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C^9 =	108	65,06	64,55	65,10
H^{10} =	10	6,03	6,19	6,10
O^3 =	48	28,91	—	—
	166	100		

Analyse I wurde mit der bei 100° getrockneten, sublimirten; Analyse II mit der bei 100° getrockneten, aus Alkohol umkrystallisirten Säure gemacht.

Oxymesitilensaures Barium durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit $BaCO^3$ dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in harten, glänzenden Blättchen, die zu dichten Gruppen vereinigt sind. Auch in kaltem Wasser ist es leicht löslich. Etwas über 110° im Luftbade erhitzt, fängt es schon an sich zu bräunen; bei 130° hatte es sich beträchtlich geschwärzt.

0,2125 Grm. Substanz verloren auf 110° erhitzt 0,0350 Grm. H^2O.

0,4973 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,2085 Grm. $BaSO^4$, entsprechend 0,12258 Grm. Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^9O^3)$	330	59,24	—
Ba	137	24,59	24,64
$5H^2O$	90	16,17	16,47
	557	100,00	

Die Formel des Salzes ist demnach:

$$2(C^9H^9O^3), Ba + 5H^2O.$$

Das *oxymesitylensaure Calcium* $2(C^9H^9O^3)Ca + 5H^2O$, ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, zu starken, dichten Büscheln vereinigten Nadeln. Es kann, ohne dass es sich bräunt, auf 125—130° erhitzt werden, bei höherer Temperatur schwärzt es sich stark.

0,516 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren auf 130° erhitzt 0,101 Grm. H^2O, und gaben 0,0636 Grm. CaO, entsprechend 0,04543 Grm. Ca.

		Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^9O^3)$	=	330	71,74	—
Ca	=	40	8,69	8,80
$5H^2O$	=	90	19,57	16,57
		460	100,00	

Der Bildungsprocess der Oxymesitylensäure zerfällt in zwei Phasen. In der einen wirkt das Kalihydrat substituirend, es tritt Hydroxyl in die Stelle des Sulforadicals ein; in der anderen oxydirend. Nur die erstere Reaction lässt sich leicht durch eine Gleichung verdeutlichen:

$$C^6H^2SO^3K\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\{O =$$

$$C^6H^2(HO)\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}K\\K^3\end{matrix}\Big\}SO^3$$

Welche von diesen Reactionen zuerst vor sich geht, ob erst Hydroxyl in den Kern tritt und dann das Methyl oxydirt wird, oder umgekehrt, wage ich nicht zu entscheiden. Wahrscheinlicher ist es, aus Analogie mit dem Verhalten des benzolschwefelsauren und toluolschwefelsauren Kaliums, dass erst Mesitol gebildet wird. Auffällig nur ist es dann, dass es mir nicht gelungen ist, in den Portionen, die bis zu einer Temperatur erhitzt waren, wo die Säure nur erst spurenweise entsteht (bis 230°), ein in Aether löslicher oder mit den Wasserdämpfen flüchtiger Körper in der angesäuerten, in Wasser gelösten Schmelze nachzuweisen. Die beiden Temperaturen, worin diese verschiedenen Einwirkungen stattfinden, liegen möglicherweise so nahe zusammen, dass es auf diesem Wege nicht gelingen wird, das Zwischenproduct, sei es nun eine Sulfo-Mesitylensäure, sei es nun das Mesitol, darzustelleu.

Die Oxymesitylensäure ist durch ihre Eigenschaften bedeutend verschieden von den zahlreichen Säuren der

Formel $C^9H^{10}O^3$. Ihr Schmelzpunkt entscheidet dies schon.

		Schmilzt
Phloretinsäure	$C^8H^8 \begin{cases} HO \\ CO\,OH \end{cases}$	128—130°
Melilotsäure	$C^9H^{10}O^3$	82°
Hydroparacumarsäure	$C^9H^{10}O^3$	125°
Tropasäure	$C^9H^{10}O^3$	117—118°
Phenylmilchsäure	$C^6H^5, C^2H^3 \begin{cases} HO \\ CO\,OH \end{cases}$	93—94°
Xyletinsäure	$C^6H^2 \begin{cases} HO \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CO\,OH \end{cases}$	155°
Isophloretinsäure	$C^9H^{10}O^3$	129°
Oxymesitylensäure	$C^6H^2 \begin{cases} HO \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CO_2OH \end{cases}$	176°

Bis jetzt sind also, wenn Rochleders Isophloretinsäure, von Hlasiwetz Phloretinsäure wirklich verschieden ist, acht Säuren der Formel $C^9H^{10}O^3$ dargestellt. Aus Würtz's festem Xenol wird man durch Behandeln mit Natrium und Kohlensäure eine neunte Verbindung von derselben Zusammensetzung erhalten können, die mit der Oxymesitylensäure identisch sein, oder einen sehr feinen Isomeriefall mit derselben bilden wird.

Die mir nach den Analysen übrig gebliebene Säure reichte leider nicht hin, um einen der entscheidensten Versuche zur Beantwortung der gleich unten zu erörternden Frage zu machen: ob der entstandene Oxykohlenwasserstoff aus der hier beschriebenen Säure durch Abspaltung von Kohlensäure gebildet, ob er also ein Xenol ist? Man brauchte dazu nur die freie Säure für sich oder eins ihrer Salze mit Kalihydrat zu erhitzen, um analog den Vorgang bei der Salicylsäure durch Abspaltung von Kohlensäure,

resp. Bildung von kohlensaurem Kalium, das entsprechende Phenol zu bekommen. Ich hoffe, bei einer näheren Untersuchung der Säure dieses der Vollständigkeit wegen nachzuliefern.

Xenol.

Wie schon erwähnt, hielt ich den Körper, der beim Erhitzen des mesitylenschwefelsauren Kaliums mit Kalihydrat auf 285—295° entsteht, anfänglich für Mesitol. Seine Darstellung und die Reinigung von der anhaftenden Säure wurde vorhin schon ausführlich beschrieben.

Das entstandene Phenol krystallisirt aus Wasser in zolllangen, durchsichtigen und völlig weissen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter, in Alkohol, Benzol und Aether fast in jedem Verhältniss löslich. Aus dem letzten Lösungsmittel krystallisirt es in breiten, platten, matt glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 72—73°; wenn nicht längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, etwas niedriger, ungefähr bei 70°. Es siedet ohne Zersetzung bei 216—217° (uncorr.) Das Destillat erstarrt augenblicklich zu einer farblosen, sich strahlig zusammenziehenden Masse. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der es sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Wenn man die mässig warme Lösung der bei der Darstellung erhaltenen Schmelze mit Schwefelsäure ansäuert, so bemerkt man, dass sich am Halso des Kolbens sofort die langen, farblosen Nadeln ansetzen und bei nachheriger Destillation erfüllt sich das Kühlrohr schon mit Krystallen, bevor noch der erste Wassertropfen übergeht. Diese Eigenschaft macht beim Umkrystallisiren aus Wasser einige leicht zu ergreifende Vorsichtsmassregeln nothwendig. Der Körper besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Phenole. Er löst sich nicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien; leicht und

ohne Erwärmen in kalter Natron- und Kalilauge, und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure, besonders wenn dieselbe in die etwas erwärmte Lösung eingeleitet wird, als eine weisse, schön krystallinische Masse gefällt. Durch Eisenchlorid wird eine wässrige Lösung des Phenols nicht gefärbt. Es riecht stark phenolartig.

Bevor ich die Entstehungstemperatur der Oxymesitylensäure genau kannte und in der Voraussetzung, das Phenol wäre die Muttersubstanz dieser Säure, versuchte ich wiederholt durch Erhitzen des Phenols mit Kalihydrat die Oxymesitylensäure zu erhalten. Die Resultate waren immer negativ. Ich erhielt aus der Schmelze mit Aether nur eine humusartige Substanz in äusserst geringer Quantität.

Die Analysen des Körpers führten zu keinen besonders übereinstimmenden Resultaten. Die Substanz zu I. wurde einige Tage über Schwefelsäure getrocknet; die zu den folgenden Analysen im Luftbade auf 70° erhitzt, wobei der Körper sich merklich verflüchtigte.

I. 0,27919 Grm. gaben 0,80725 Grm. CO^2 und 0,2206 Grm. H^2O, entsprechend 0,22015 Grm. C und 0,02451 Grm. H.

II. 0,1864 Grm. gaben 0,5372 Grm. CO^2 und 0,1535 Grm. H^2O, entsprechend 0,14651 Grm. C und 0,01705 Grm. H.

III. 0,2106 Grm. gaben 0,6057 Grm. CO^2, entsprechend 0,16519 Grm. C; die Wasserbestimmung ging verloren.

IV. 0,1701 Grm. gaben 0,4941 Grm. CO^2 und 0,1362 Grm. H^2O, entsprechend 0,13475 Grm. C und 0,01513 Grm. H.

	Berechnet für Mesitol.		Gefunden. I	II	III	IV	Berechnet für Xylol.	
C^9 =	108	79,41	78,85	78,60	78,44	79,21	78,69	$96 = C^9$
H^{12} =	12	8,83	8,77	9,14	—	8,89	8,19	$10 = H^{10}$
O =	16	11,76	—	—	—	—	13,12	16 = O
	136	100	Im Mittel 78,77 C und 8,93 H.				100	122

Der Kohlenstoffgehalt stimmt im Mittel gut mit dem des Xenols überein; dagegen ist der gefundene Wasserstoffgehalt für einen Körper der Zusammensetzung $C^8H^{10}O$ durchgehends zu hoch und deutet mehr auf Mesitol.

Da bei der sich so gleichkommenden procentischen Zusammensetzung des Mesitols und Xenols nur mehrere glücklich ausgeführte Elementaranalysen mich in den Stand setzen konnten, mit Bestimmtheit zu entscheiden, ob die Ansicht, dass dieses Phenol ein Xenol wäre, gerechtfertigt sei oder nicht, — eine Ansicht, *gegen* welche der bei diesem Körper gefundene Wasserstoffgehalt, *für* welche seine Entstehungsweise und sein Kohlenstoffgehalt sprach — diese Verbrennungen aber die geringe Quantität des mir zu Gebote stehenden Phenols völlig erschöpft hätten, zog ich es vor, zu versuchen, durch die Analyse einiger seiner dazu geeigneten Derivate diese Frage zu entscheiden, um auf diesem Wege auch den Vortheil zu haben, die Einwirkung anderer Körper auf das Phenol, so weit seine Menge dazu ausreichte, kennen zu lernen.

Einwirkung von Salpetersäure.

In kalt gehaltene rauchende Salpetersäure wurde das Phenol in kleinen Stückchen eingetragen. Es löste sich momentan unter äusserst heftigem Zischen darin auf, wobei sich viel Untersalpetersäure bildete. Es gelang mir nicht, irgend eine Verbindung aus der Lösung abzuscheiden; in Wasser getröpfelt, fand keine Ausscheidung statt. Schüttelte man die etwas verdünnte Lösung mit Benzol und zog dieses nach dem Abheben mit Ammoniak aus, so wurde letzteres allerdings gelb gefärbt, ohne dass es mir aber gelang, eine Verbindung nachzuweisen. Das Benzol hinterliess beim Abdestilliren eine kleine Menge einer braunen, harzigen Substanz, aus welcher aber kein irgendwie gut cha-

rakterisirter Körper abgeschieden werden konnte. Dieselbe Beobachtung machte Wroblevsky [1]), als er versuchte, die flüssige Modification des Xenols zu nitriren.

Einwirkung von Brom.

Hierbei gelangte ich zu besseren Resultaten. Ich habe dabei das Entstehen von zwei verschiedenen gut charakterisirten Verbindungen beobachtet. Es gelang mir nicht, die Constitution des einen hier zuerst angegebenen Körpers aufzuklären.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde das Phenol in kleinen Stückchen in gut abgekühltes Brom eingetragen. Es löste sich wie beim Nitriren momentan, nur war die Einwirkung noch heftiger. Das überschüssige Brom wurde an der Luft verdunsten gelassen und die aus Nadeln bestehende Masse in Alkohol gelöst und einige Male umkrystallisirt. Es hielt schwer, sie von einer ihr beigemischten, röthlich körnigen Substanz zu reinigen.

Aus Alkohol, worin sie in der Kälte beträchtlich, in der Hitze leicht löslich ist, krystallisirt die Verbindung in weisslichen, harten, starken Nadeln, die dem Anscheine nach quadratische Prismen sind. Sie ist in Wasser unlöslich, ebenso in kohlensaurem Natrium, worin sie sich selbst beim Kochen nicht löst. Uebergiesst man die Krystalle mit Natronlauge, so erstarrt das Ganze zu einem in Wasser leicht löslichen Krystallbrei, aus dessen Lösung die Verbindung durch Salzsäure als weisse, krystallinische Masse gefällt wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148—149°. Wenn nicht vollständig rein, schmilzt sie um einige Grade niedriger. Sie lässt sich nur unter Zersetzung sublimiren, es

---

[1]) In der schon citirten Mittheilung. Zeitschrift f. Chemie. 1868. S. 232.

bleibt ein fester, bräunlicher Rückstand und man erhält ein Sublimat von feinen weissen Nadeln [1]).

Zwei Analysen der Substanz gaben:

47,24 % Br und 48,04 % Br.

Diese Zahlen passen für keine der möglichen Formeln.

Monobrommesitol	hat	37,21 % Br
Dibrommesitol	„	54,42 „ „
Monobromxenol	„	39,80 „ „
Dibromxenol	„	57,14 „ „

Wenn man annimmt, das Hydroxyl hätte sich durch Brom substituiren lassen können, so verlangt

Monobromxylol:	43,24 % Br
Monobrommesitylen:	40,20 „ „

Mir stand nach den Brombestimmungen keine zur Elementar-Analyse genügende Substanz mehr zu Gebote, so dass ich vorläufig über diese Verbindung nichts Näheres angeben kann.

Bei der Darstellung einer zweiten Portion Bromverbindung änderte ich das Verfahren nur in so fern ab, als ich das Brom zu der in wenig Wasser suspendirten Verbindung goss, wobei ich auch für Abkühlung Sorge trug. Nach freiwilligem Abdunsten des überschüssigen Broms hatte sich eine feste blätterige Masse gebildet. Diese wurde aus Alkohol verschiedene Male umkrystallisirt und gab zuletzt eine aus diesem Lösungsmittel in schönen, grossen, goldgelben Blättern krystallisirende Verbindung, die bei der Analyse die Zusammensetzung des Dibromxenols zeigte.

Das Dibromxenol ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich; in beiden aber bedeutend schwie-

---

[1]) Diese Nadeln zeigen keinen constanten Schmelzpunkt; bei 140° erweicht die Masse; erst bei 152° ist sie ganz geschmolzen.

riger, wie die vorige Verbindung. Es ist unzersetzt flüchtig und sublimirt in schönen, goldgelben Flittern, die ein ähnliches Farbenspiel wie dünne Gypsblättchen zeigen. Es schmilzt bei 176°. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in kohlensaurem Natrium. Von Natron- oder Kalilauge wird es in der Kälte nur schwierig, bei vorsichtigem Erwärmen unter Bräunung gelöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine röthliche, flockige Substanz. In dieser Beziehung zeigt das Dibromxenol einen bemerkenswerthen Unterschied mit dem gewöhnlichen Dibromphenol, das, wie bekannt, mit grösster Leichtigkeit mit Alkalien Verbindungen eingeht.

Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

0,1575 Grm. gaben 0,211 Grm. AgBr, entsprechend 0,0898 Grm. Brom.

Nach der Formel $C^6HBr^2HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$

		Berechnet		Gefunden
C^8	=	96	34,29	—
H^8	=	8	2,86	—
O	=	16	5,71	—
Br^2	=	160	57,14	57,01
		280	100	

Obwohl es mir durch die geringe Quantität des mir zur Verfügung stehenden Materials unmöglich war, noch eine zweite Brombestimmung oder eine Elementaranalyse zur Controle dieser Zahlen zu machen, so glaube ich doch, dass das Resultat dieser Analyse hinlänglich zu der Annahme berechtigt, dass diese Verbindung kein Dibrommesitol, sondern ein Dibromxenol ist.

Steht dieses aber einmal fest, so kann gar kein Zweifel übrig bleiben, dass das von mir erhaltene Phenol nicht, wie ich anfänglich glaubte, das Phenol des Mesitylens, sondern ein Xenol, kein Oxy-Kohlenwasserstoff der Formel

$C^6 H^2 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$; sondern einer der Zusammensetzung

$C^6 H^3 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$ ist.

Der Process seiner Entstehung wird hierdurch gänzlich aufgeklärt. Wie bei der Angabe ihrer Darstellung schon angeführt, bildet sich die Oxymesitylensäure zuerst; das Phenol entsteht dann beim Erhitzen der Schmelze auf höhere Temperatur, wie dieses bei der Zusammensetzung dieses Oxykohlenwasserstoffs auch nicht anders möglich ist. Die Reaction geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$C^6 H^2 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ COOH \end{matrix} \right. = C^6 H^2 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ H \end{matrix} \right. + CO^2$$

oder hier dem Thatbestand genauer entsprechend:

$$C^6 H^2 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ COOK \end{matrix} \right. + KHO = C^6 H^2 HO \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ H \end{matrix} \right. + K^2 CO^3$$

Es gilt jetzt die Frage zu entscheiden, ob dieses Phenol mit einem der drei bis jetzt mit Sicherheit bekannten Oxykohlenwasserstoffe der Formel $C^8 H^{10} O$ identisch ist oder nicht. Dass es von dem Phenol von Hlasiwetz verschieden sein würde, ergab sich schon mit grösster Wahrscheinlichkeit aus seiner Entstehungsweise. Anders verhält es sich aber mit den zwei von Würtz [1]) aus Xylol dargestellten Phenolen; mit einem dieser beiden liess sich schon im Voraus eine Identität vermuthen. Vergleicht man nun die oben angegebenen Eigenschaften des von mir erhaltenen Phenols mit denen des, in der schon citirten Abhandlung beschriebenen, festen Xenols, so sehen sich dieselben so ähnlich, dass man an den meisten Stellen die eine Beschreibung für eine Uebersetzung der anderen halten könnte.

Die beiden Verbindungen haben fast absolut dieselben

[1]) Compt. rend. T. 66. S. 1086.

Eigenschaften. Ein Siedepunktsunterschied von 3° — Würtz fand 213°,5, ich 216—217° — kann bei der Bestimmung solcher hohen Temperaturen mit zwei verschiedenen Thermometern, unter möglicherweise nicht genau denselben Verhältnissen gemacht, kaum auffallen. Den Unterschied von 2°,5 in den Angaben der Temperatur, wobei die beiden Phenole schmelzen, — Würtz fand 75°, ich 72—73°, — könnte man von mehr Bedeutung halten. Wenn man aber bedenkt, dass auch diese Schmelzpunktbestimmungen nicht mit demselben Thermometer gemacht worden sind und von zwei verschiedenen Beobachtern herrühren, so glaube ich nicht, dass diese kleine Differenz uns berechtigt, zwei Körper nur für isomer zu halten, über die sonst alle Angaben auf Identität hindeuten [1]), wohl dagegen, dass man das von mir erhaltene Phenol und das feste Xenol von Würtz für vollkommen identisch erachten darf.

Durch das Erhitzen des mesitylenschwefelsauren Kaliums lässt sich demnach, wie es scheint, das Mesitol nicht erhalten; man wird jetzt versuchen müssen, mittelst der Diazoverbindungen des Mesitylens dazu zu gelangen.

---

[1]) Die Existenz solcher kleinen Differenzen zwischen den Schmelzpunkten in anderer Beziehung vollständig übereinstimmenden Substanzen kann nur dann als constatirt angesehen werden, wenn die Bestimmungen unter den Verhältnissen gemacht worden sind, wie Fittig sie beim Dibrommethyltoluol beschreibt (Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 147 S. 127), und selbst da scheint dieser exacte Forscher zweifelhaft zu sein, ob sie zu der Annahme einer Isomerie berechtigt. Um wie viel mehr denn nicht hier.

Ueber das Vorkommen des Isoxylols im Steinkohlentheer.

Würtz schliesst seine Abhandlung über die beiden Xenole mit den Worten:

„L'isomérie de ces deux xylénols s'explique d'ailleurs „aisément par la position différente du groupe oxyhydryle „par rapport aux deux chaînes methyliques, que renferme „l'hydrocarbure et qui passent intacts dans le xylénol lui-„même.

„Au reste cette isomérie pourrait exister pour le xy-„lène lui-même, par suite d'une disposition différente des „deux chaînes latérales dans la chaîne principale, selon la „belle théorie de M. Kekulé."

Durch die Identität des aus der Oxymesitylensäure erhaltenen Phenols mit dem einen von diesem Chemiker dargestellten Xenol ist, glaube ich, erwiesen, dass die letzte der von ihm zur Erklärung des Entstehens der beiden Xenole angeführten Möglichkeiten stattgefunden hat, und dass das von ihm angewandte Xylol ein Gemisch zweier isomeren Xylole: des als vorwiegend im Steinkohlentheer vorkommenden und des Isoxylols gewesen ist.

Ich glaube dieses am besten durch folgende einfachen graphischen Darstellungen darlegen zu können.

Nach den jetzt noch allgemein angenommenen Kékuléschen Ansichten sind drei Isomere des Xylols möglich. Sie sind alle drei bekannt.

I. Das wirkliche Xylol im Steinkohlentheer.

II. Das Methyltoluol von Fittig und Glinzer [1]) dargestellt und von ihm, Ahrens und Mattheides [2]) genauer untersucht.

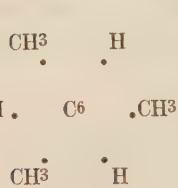
---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 136. S. 303.

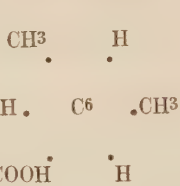
[2]) ibid. Bd. 147 S. 15.

III. Das Isoxylol von Fittig und Vellguth [1]) aus Mesitylensäure erhalten.

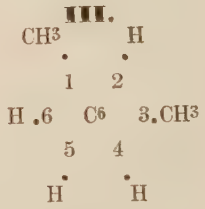
Nimmt man die symmetrische Lagerung der Methylketten im Mesitylen als hinlänglich bewiesen an, so ist das Isoxylol das einzige von den drei Isomeren, dessen Constitution mit Sicherheit bekannt ist, weil in ihm die Lage der Methylatome durch die im Mesitylen bedingt ist.



Mesitylen.

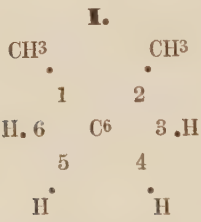


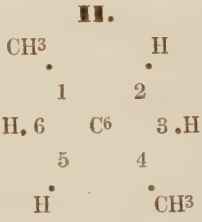
Mesitylensäure.



Isoxylol.

Für die beiden anderen bleiben dann die Lagen:





übrig. Aus bekannten Gründen betrachtet man als I das im Steinkohlentheer vorkommende, als II das synthetische Methyltoluol.

Betrachtet man jetzt, wie viele isomere Sulfoxylole aus jeder dieser drei Modificationen theoretisch möglich sind, so hat man natürlich ohne weiteres die Anzahl und Constitution aller möglichen Oxydimethylbenzole, weil die Phenole durch Substitution von Hydroxyl an der Stelle des Sulforadicals (SO^3H) entstehen.

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie. 1867. S. 526.

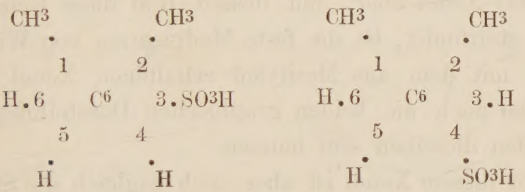
Aus Modification I sind, wie sich leicht ergiebt, zwei verschiedene Sulfosäuren möglich, weil die Substitution in Ort 6 eine Säure liefert, die der durch solche in Ort 3 erhaltenen gleich ist; ebenso Ort 4 und 5 gleichwerthig sind.

Für II ist nur eine Sulfosäure denkbar, weil in ihm die Orte 2, 3, 5 und 6 gleichwerthig sind.

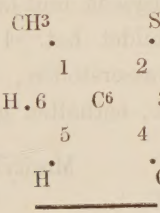
Modification III liefert drei Sulfosäuren, weil in ihr Ort 4 und Ort 6 gleichwerthig sind.

Man bekommt also im Ganzen sechs Sulfosäuren:

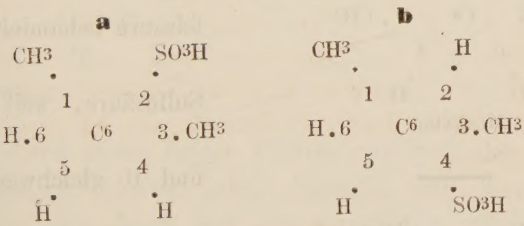
Aus I.

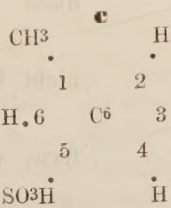


Aus II.



Aus III.



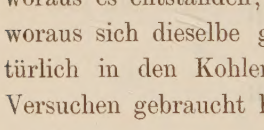


Man sieht, dass die isomeren Xylole keine identische Sulfosäuren liefern können. Man erhält aus diesen graphischen Darstellungen das Bild der Phenole, indem man sich an die Stelle des SO^3H das HO hindenkt.

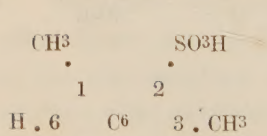
Verdeutlicht man jetzt auf dieselbe Weise das Entstehen des Xenols aus dem Mesitylen, so muss die graphische Darstellung dieses Phenols mit der von einem der sechs hier angegebenen Xenole vollständig übereinstimmen, weil, wie gezeigt, kein anderes constituirtes Xenol möglich ist.

Das Xenol aber, mit dessen Bild diese Uebereinstimmung stattfindet, ist die feste Modification von Würtz, weil dieses mit dem aus Mesitylen erhaltenen Xenol identisch ist, also auch die beiden graphischen Darstellungen dieser Phenolen dieselben sein müssen.

Mit diesem Xenol ist aber auch zugleich die Sulfosäure, woraus es entstanden, gegeben und hiermit dasjenige Xylol, woraus sich dieselbe gebildet hat. Dieses Xylol muss natürlich in den Kohlenwasserstoffen, die Würtz zu seinen Versuchen gebraucht hat, enthalten gewesen sein.

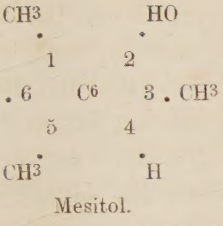


Mesitylen.



Mesitylenschwefelsäure.

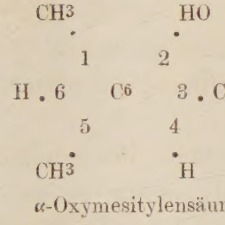
Mesitylen giebt, mit Schwefelsäure behandelt, nur eine Sulfosäure, weil Ort 2, 4 und 6 gleichwerthig sind; diese muss das bis jetzt nicht bekannte Mesitol liefern, welches Oxymesitylen-



Mesitol.

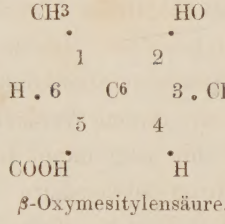
säure gibt. Hier sind zwei Isomere möglich [1])

Fig. 1.



α-Oxymesitylensäure.

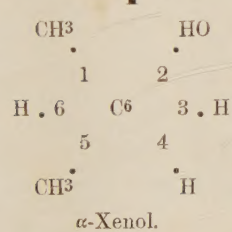
Fig. 2.



β-Oxymesitylensäure.

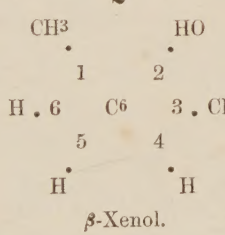
und hieraus können unter Abspaltung von Kohlensäure zwei Xenole entstehen:

1



α-Xenol.

2



β-Xenol.

Welche von diesen beiden Figuren nun auch das Phenol, welches ich erhalten habe, darstellt, eine davon ist zugleich das Bild dieses und des von Würtz erhaltenen festen Xenols.

---

[1]) Nimmt man mit Kekulé an, dass das negative Hydroxyl das negative Carboxyl so entfernt, wie möglich, zu halten sucht, so ist Fig. 2; hingegen nach Bayers Ansicht, nach welcher der Eintritt des Hydroxyls die ihm zunächst liegende Atomgruppe gelockert hat, Fig. 1 das Bild der entstehenden Säure.

Sucht man nun, mit welchen der graphischen Darstellungen, für die sechs möglichen Xenole gegeben, diese beiden Figuren übereinstimmen, so findet man, dass das Bild des α-Xenols mit Fig. **b**, das des β-Xenols mit Fig. **a** der Xenole, resp. Sulfosäuren, des Isoxylols (S. 45) zusammenfällt, und hieraus folgt mit Evidenz, dass nur das Isoxylol die Muttersubstanz für das feste Xenol von Würtz gewesen ist.

Hiermit ist, glaube ich, das Vorkommen des Isoxylols im Steinkohlentheer, ohwohl indirect, mit genügender Sicherheit bewiesen. Ob dieses Vorkommen regelmässig oder nur in gewissen Steinkohlentheeren stattfindet, können natürlich nur directe Versuche entscheiden.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, mittelst der gewöhnlichen Nitromesitylensäure zur Oxymesitylensäure zu gelangen und hoffe über diese Versuche in nächster Zeit berichten zu können.